

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-290308

(43)Date of publication of application : 19.10.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/09

(21)Application number : 2000-105829

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 07.04.2000

(72)Inventor : TAKESHITA KIMIYA
SHIRATANI TOSHIFUMI
SAKAMOTO MUNEHIRO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing an electrostatic charge image developing toner in which polymer particles have a minute particle size, a dye with high chroma can be used as a coloring agent, sufficient coloring power is obtained by incorporating the coloring agent in high density into the polymer particles so that the toner sufficiently responds to higher definition of an image.

SOLUTION: In the method for manufacturing an electrostatic charge image developing toner, an oil phase containing a polymerizable monomer and a coloring agent is emulsified in water in the presence of a surfactant to produce an emulsion of monomer fine particles containing the coloring agent and having 20 to 500 nm average particle size, then the monomer is polymerized in the presence of a polymerization initiator to produce polymer fine particles containing the coloring agent, and then the obtained polymer fine particles are coagulated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-290308
(P2001-290308A)

(43) 公開日 平成13年10月19日 (2001. 10. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/087		C 0 3 G 9/08	3 8 4 2 H 0 0 0
9/09			3 2 5
			3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-105829 (P2000-105829)

(22) 出願日 平成12年4月7日 (2000. 4. 7)

(71) 出願人 00000:3968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 竹下 公也

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 白谷 俊史

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 重合体粒子が微小粒径であると共に、着色剤として高彩度の染料の使用が可能であり、且つ、重合体粒子中に着色剤を高濃度で含有させることにより十分な着色力を有し、画像の高精細化に十分に対応できる静電荷像現像用トナーの製造方法を提供する。

【構成】 重合可能な単量体と着色剤を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて平均粒子径20～500 nmの着色剤含有単量体微粒子エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させることにより着色剤含有重合体微粒子となし、次いで、形成された重合体微粒子を凝集させる静電荷像現像用トナーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合可能な単量体と着色剤を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて平均粒子径20～500nmの着色剤含有単量体微粒子エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させることにより着色剤含有重合体微粒子となし、次いで、形成された重合体微粒子を凝集させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 界面活性剤の使用量が、エマルジョンの存在下において臨界ミセル濃度未満である請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 着色剤の使用量が、単量体100重量部に対して1～25重量部である請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 着色剤が油性染料である請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項5】 単量体がビニル系単量体である請求項1乃至4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式の画像形成方法における静電荷潜像を現像するための静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子写真方式の画像形成方法として、光導電性物質からなる感光体を一様に帯電させ、次いで、露光せしめた後、露光された部分の電荷を消散させて静電荷潜像を形成し、露光されていない部分に荷電させたトナーを付着させることによってその静電荷潜像を可視化させて現像し、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写せしめ、加熱、加圧等によってその可視像を転写材に定着させる方法が多用されており、そして、近年、複色色のカラートナーを重ね合わせることで多色画像を現出するフルカラー複写機やプリンターが急速に普及するに伴い、特に画像の高精細化が求められるようになってきている。

【0003】一方、従来のトナーの製造方法としては、結着材用重合体と着色剤、或いは更に帯電制御剤、離型剤等を溶融混練した重合体組成物を、粉碎し、分級することによる粉碎法が主として採られているが、この方法は、得られるトナー粒子の形状が不定形であり、又、小粒径化にも限度があることから、画像の高精細化には適しておらず、更に、分級工程が必要であることから経済的に不利であるという問題もあった。

【0004】これに対して、結着材用重合体成分モノマーを着色剤等の存在下に懸濁重合する懸濁重合法、又は、結着材用重合体成分モノマーを乳化重合して得られたエマルジョンを、着色剤等の存在下に攪拌することに

よって重合体粒子を凝集（会合）させる乳化重合凝集法等が用いられているが、前者懸濁重合法では、重合体粒子の小粒径化及び粒径分布の制御が困難であって、画像の高精細化には対応し得てはならず、又、後者乳化重合凝集法では、重合体粒子の小粒径化は可能であるものの、重合条件や凝集条件等による粒径分布が必ずしも安定しておらず、高精細化に十分に対応し得ているとはいえない難かった。

【0005】又、更に、結着材用重合体成分モノマーを分散重合して得られた重合体粒子を油性染料等で染色する分散重合染色法も提案されている（例えば、特開平10-206428号公報、特開平11-194535号公報等参照。）が、この分散重合染色法も、重合体粒子の小粒径化は可能であるものの、一般に着色力が不足していて高精細化への対応は十分とは言えないと共に、染色工程に時間を要するという経済的な問題もあって、いずれの方法も画像の高精細化に対して十分に対応し得ていないものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたもので、従って、本発明は、重合体粒子が微小粒径であると共に、着色剤として高彩度の染料の使用が可能であり、且つ、重合体粒子中に着色剤を高濃度で含有させることにより十分な着色力を有し、画像の高精細化に十分に対応できる静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、着色剤を結着材用重合体成分モノマーに含有せしめた微小粒径のエマルジョンを経ることにより、前記目的が達成できることを見出し本発明を完成したもので、即ち、本発明は、重合可能な単量体と着色剤を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて平均粒子径20～500nmの着色剤含有単量体微粒子エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させることにより着色剤含有重合体微粒子となし、次いで、形成された重合体微粒子を凝集させる静電荷像現像用トナーの製造方法、を要旨とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明における単量体は、後述する重合によって重合体とされて、着色剤の結着材としての機能を有することとなる重合可能なものであり、その単量体としては、特に限定されるものではなく、従来より静電荷像現像用トナーのエマルジョン重合に用いられている各種単量体を用いることができる。

【0009】本発明における単量体としては、ビニル系単量体が好ましく、具体的には、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、

2, 5-ジメチルスチレン等の核置換スチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、ジブロモスチレン等の核置換ハロゲン化スチレン等のビニル芳香族類、(メタ)アクリル酸(尚、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味するものとし、以下も同様とする。)、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル類、(メタ)アクリルアルデヒド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等の不飽和カルボン酸誘導体類、N-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル化合物類、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、N-プロパノールアクリルアミド、N-メチロールマレインアミド酸、N-メチロールマレインアミド酸エステル、N-メチロールマレイミド、N-エチロールマレイミド等のN-置換不飽和アミド類、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルシクロヘキサン等の多官能ビニル化合物類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能アクリレート類等が挙げられる。尚、これらの中で、N-置換不飽和アミド類、共役ジエン類、多官能ビニル化合物類、及び多官能アクリレート類等は、生成された重合体に架橋反応を生起させること

もできる。

【0010】又、本発明における着色剤としても、特に限定されるものではなく、静電荷像現像用トナーの着色剤として従来より用いられている各種の有機及び無機顔料、染料等を用いることができるが、中で、油溶性であるものが好ましい。

【0011】本発明における着色剤として、顔料としては、具体的には、ブラックトナー用として、例えば、カーボンブラック、マグネタイト、アニリンブラック等が、又、イエロートナー用として、例えば、ビグメントイエロー等が、又、マゼンタトナー用として、例えば、ビグメントレッド、ビグメントバイオレット等が、又、シアントナー用として、例えば、ビグメントブルー、ビグメントグリーン等が挙げられる。

【0012】又、染料としては、例えば、直接染料、酸性染料、塩基性染料、アゾイック染料、分散染料、油溶性染料、反応性染料等の中から使用する単量体の種類に応じて適宜選択して用いることができる。本発明においては、特に油溶性染料が好ましく、その具体例としては、ブラックトナー用として、例えば、ソルベントブラック等が、又、イエロートナー用として、例えば、ソルベントイエロー、ソルベントオレンジ等が、又、マゼンタトナー用として、例えば、ソルベントレッド、ソルベントバイオレット等が、又、シアントナー用として、例えば、ソルベントブルー、ソルベントグリーン等が挙げられ、これらは、アゾ系(モノアゾ系、ジスアゾ系、トリスアゾ系等)、トリフェニルメタン系、フタロシアン系、アントラキノ系、又はスチリル系であるのが更に好ましい。

【0013】又、本発明における界面活性剤としても、特に限定されるものではなく、従来よりエマルジョン重合に用いられているアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の各種界面活性剤を用いることができる。

【0014】そのアニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム、セチル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類、オクチルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム等の高級アルコール硫酸エステル塩類、アセチルアルコール硫酸エステルナトリウム等の脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニ

ルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルフェニルエーテルジスルホン酸塩類、ラウリル燐酸ナトリウム、ステアリル燐酸ナトリウム等のアルキル燐酸エステル塩類、ラウリルエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキシサイド付加物、ラウリルエーテル硫酸アンモニウムのポリエチレンオキシサイド付加物、ラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミンのポリエチレンオキシサイド付加物等のアルキルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキシサイド付加物類、ノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキシサイド付加物等のアルキルフェニルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキシサイド付加物類、ラウリルエーテル燐酸ナトリウムのポリエチレンオキシサイド付加物等のアルキルエーテル燐酸塩のポリエチレンオキシサイド付加物類、ノニルフェニルエーテル燐酸ナトリウムのポリエチレンオキシサイド付加物等のアルキルフェニルエーテル燐酸塩のポリエチレンオキシサイド付加物類等を挙げることができる。

【0015】又、カチオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラノリン誘導第4級アンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類、ラウリルピリジニウムクロライド、ラウリルピリジニウムブロマイド、セチルピリジニウムクロライド等のピリジニウム塩類、2-ステアリル-ヒドロキシエチル-2-イミダゾリン誘導体等のイミダゾリニウム塩類、N、N-ジエチル-ステアロアミド-メチルアミン塩酸塩、ポリオキシエチレンステアリルアミン等のアミン塩類等を挙げることができる。

【0016】又、ノニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールデシルテトラデシルエーテル等のポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、モノステアリン酸エチレングリコール、ジステアリン酸エチレングリコール、ステアリン酸ジエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、モノミリスチン酸グリセリル、モ

ノステアリン酸グリセリル、モノイソステアリン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル類、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類、モノステアリン酸グリセリルのポリエチレンオキシサイド付加物、モノオレイン酸グリセリルのポリエチレンオキシサイド付加物等のグリセリン脂肪酸エステルのポリエチレンオキシサイド付加物類、モノパルミチン酸ソルビタンのポリエチレンオキシサイド付加物、モノステアリン酸ソルビタンのポリエチレンオキシサイド付加物、トリステアリン酸ソルビタンのポリエチレンオキシサイド付加物、モノオレイン酸ソルビタンのポリエチレンオキシサイド付加物、トリオレイン酸ソルビタンのポリエチレンオキシサイド付加物等のソルビタン脂肪酸エステルのポリエチレンオキシサイド付加物類、モノラウリン酸ソルビットのポリエチレンオキシサイド付加物、テトラステアリン酸ソルビットのポリエチレンオキシサイド付加物、ヘキサステアリン酸ソルビットのポリエチレンオキシサイド付加物、テトラオレイン酸ソルビットのポリエチレンオキシサイド付加物等のソルビット脂肪酸エステルのポリエチレンオキシサイド付加物類、ヒマシ油のポリエチレンオキシサイド付加物類等を挙げることができる。

【0017】又、本発明においては、前記単量体と前記着色剤を含有する油相の平均粒子径を後述する特定の範囲に保つために、共界面活性剤を併用することができ、その共界面活性剤としては、水不溶性若しくは難溶性で且つ単量体可溶性であり、詳細後述する、従来公知の“ミニエマルジョン重合”において用いられているものを用いることができる。好適な共界面活性剤の例としては、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の炭素数8～30のアルカン類、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数8～30のアルキルアルコール類、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の炭素数8～30のアルキル(メタ)アクリレート類、ラウリルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等の炭素数8～30のアルキルチオール類、及び、その他、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等のポリマー又はポリアダクト類、カルボン酸類、ケトン類、アミン類等が挙げられる。

【0018】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、先ず、前記単量体と前記着色剤を、前記界面活性剤の存在下に、必要に応じて共界面活性剤の併用下に、水中に乳化させて平均粒子径20～500nmの着色剤含有単量体微粒子エマルジョンとなす。

【0019】ここで、着色剤含有単量体微粒子エマルジョンとなすには、例えば、着色剤或いは更に共界面活性剤を加えた単量体溶液と、界面活性剤の水溶液とを、ビ

ストンホモジナイザー、マイクロ流動化装置（例えば、マイクロフルーディックス社製「マイクロフルーダイザー」）、超音波分散機等の剪断混合装置によって均一に混合し、乳化させる。その際、水に対する単量体の仕込み量は、水との合計量に対して0.1～50重量%程度とし、着色剤の使用量は、前記単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～50重量部、更に好ましくは0.5～40重量部、特に好ましくは1～25重量部とし、界面活性剤の使用量は、形成されるエマルジョンの存在下において臨界ミセル濃度（CMC）未満とすることが好ましく、又、共界面活性剤の使用量は、単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～40重量部、更に好ましくは0.1～10重量部とする。

【0020】又、この着色剤含有単量体微粒子エマルジョンにおける単量体微粒子の粒子径は、体積平均粒子径として20～500nmであることが必須であり、50～300nmであるのが好ましく、70～200nmであるのが更に好ましい。尚、この体積平均粒子径は、光ドップラー式粒度分布計（日機装社製「MICROTRAC粒度分布計」）で測定したものである。

【0021】次いで、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、前記着色剤含有単量体微粒子エマルジョンを、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させることにより着色剤含有重合体微粒子となし、次いで、形成された重合体微粒子を凝集（会合）させる。

【0022】ここで、単量体微粒子エマルジョンを重合開始剤の存在下に重合体微粒子となすには、例えば、前述の着色剤或いは更に共界面活性剤を加えた単量体溶液、或いは、前述の界面活性剤の水溶液のいずれかに、単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～30重量部、更に好ましくは0.1～10重量部の重合開始剤を予め添加しておき、好ましくは30～95℃、更に好ましくは50～95℃の温度で、通常1～6時間の重合を行うことによりなされる。

【0023】尚、本発明における重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、従来よりエマルジョン重合に用いられているものを用いることができ、具体的には、例えば、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ヒドロクロリド等のアゾビスニトリル類、アセチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド、ジ- α -ブチルパーオキシド、 α -ブチル-

ル- α -ミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、 α -ブチルパーオキシアセテート、 α -ミルパーオキシビバレート、 α -ブチルパーオキシオクトエート、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -ブチルパーオキシラウレート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- α -ブチルパーオキシフタレート、ジ- α -ブチルパーオキシイソフタレート等のパーオキシエステル、 α -ブチルヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ-イソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド、 α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート等の有機過酸化物類、過酸化水素等の無機過酸化物類、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類等のラジカル重合開始剤が挙げられる。尚、レドックス重合開始剤を併用することもできる。

【0024】本発明において、前記重合開始剤の存在下の重合により得られる重合体微粒子の粒子径も、前記単量体微粒子エマルジョンにおける同様に、体積平均粒子径として20～500nmとなり、50～300nmであるのが好ましく、70～200nmであるのが更に好ましい。

【0025】尚、本発明における、前述の、臨界ミセル濃度（CMC）未満の界面活性剤量及び共界面活性剤の併用による単量体エマルジョンの重合開始剤の存在下での該単量体の重合は、例えば、P.L.Tang, E.D.Sudol, C.A.Silebi, M.S.El-Aasser ; J.Appl.Polym.Sci., 第43巻, 1059頁(1991)等に記載されている、所謂“ミニエマルジョン重合”として知られており、臨界ミセル濃度（CMC）以上の界面活性剤量の存在下での、数 μ 程度の粒径の単量体粒子の水性エマルジョンを水溶性重合開始剤を用いて重合させる従来の乳化重合が、界面活性剤ミセル内で重合を開始し、単量体粒子からの単量体の拡散による供給を受けて重合体粒子が成長し形成されるのに対して、“ミニエマルジョン重合”では、単量体微粒子内で単量体が重合することから均一な重合体微粒子が形成され、又、更に、本発明のような着色剤使用の場合には、従来の乳化重合においては、単量体エマルジョン段階では単量体粒子内に存在している着色剤が、単量体との水溶解性等の差により、単量体のミセルへの拡散による重合に伴って単独で存在することとなるのに対して、“ミニエマルジョン重合”では、重合過程において単量体の拡散が不要なことから、着色剤はそのまま重合体微粒子内に存在し得ることとなるという相違が生じる。

【0026】又、例えば、J.S.Guo, M.S.El-Aasser, J.W.Vanderhoff ; J.Polym.Sci.:Polym.Chem.Ed., 第27巻, 691頁(1989)等に記載されている、粒子径5～50nmの微粒子の所謂“マイクロエマルジョン重合”は、本発明

における“ミニエマルジョン重合”と同様の分散構造及び重合機構を有するものであるが、“マイクロエマルジョン重合”では、臨界ミセル濃度(CMC)以上の界面活性剤を多量に使用するものであり、得られる重合体微粒子中に多量の界面活性剤が混入するとか、或いは、その除去のために水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等の工程に多大な時間を要する等の問題が存在する。

【0027】本発明において、前述の重合により得られた着色剤含有重合体微粒子の凝集法としては、特に限定されるものではなく、従来より静電荷像現像用トナーの乳化重合凝集法において用いられている凝集法、例えば、昇温、pH変化、塩添加等によってエマルジョンの安定性を低減化させてディスパーザー等で攪拌する方法等が用いられる。

【0028】更に、凝集処理後、粒子表面からの着色剤の滲出を抑える等の目的で、熱処理を施す等により粒子表面を架橋せしめてもよい。尚、用いられた界面活性剤等は、必要に応じて、水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等によって除去してもよい。

【0029】尚、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法には、必要に応じて、この種トナーに用いられる帯電制御剤が用いられてもよく、その場合、帯電制御剤の添加は、前記単量体微粒子エマルジョンの製造開始時、或いは重合開始時、又は、前記重合体微粒子の凝集開始時等に、水性分散液等として、単量体又は重合体100重量部に対して好ましくは1~25重量部、更に好ましくは5~15重量部となるようになされる。

【0030】その帯電制御剤としては、例えば、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩系化合物、トリフェニルメタン系化合物、イミダゾール系化合物、ポリアミン系樹脂等の正荷電性帯電制御剤、又は、クロム、コバルト、アルミニウム、鉄等の金属含有アゾ系染料、サリチル酸若しくはアキルサリチル酸やベンジル酸等のヒドロキシカルボン酸のクロム、亜鉛、アルミニウム等の金属塩や金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物等の負荷電性帯電制御剤等、公知のものを用いることができる。

【0031】又、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法には、必要に応じて、この種トナーに用いられる離型剤としてのワックス類が用いられてもよく、その場合、離型剤の添加は、前記単量体微粒子エマルジョンの製造開始時、或いは重合開始時、又は、前記重合体微粒子の凝集開始時等に、水性分散液等として、単量体又は重合体100重量部に対して好ましくは1~25重量部、更に好ましくは5~15重量部となるようになされる。

【0032】その離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン系ワックス、パラフィン系ワックス、水添ヒマシ油、カルナバワックス、ラ

イスワックス等の植物系ワックス、ステアリン酸エステル、ベヘン酸エステル、モンタン酸エステル等の高級脂肪酸エステル系ワックス、アルキル変性シリコン、ステアリン酸等の高級脂肪酸、ステアリルアルコール等の高級アルコール、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン等、公知のものを用いることができる。

【0033】更に、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法には、必要に応じてこの種トナーに用いられる酸化防止剤、紫外線吸収剤等の公知の各種内添剤が用いられてもよい。

【0034】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法により得られるトナーは、1~5 μ m程度の平均粒子径を有し、又、その粒子中に、結着材用重合体100重量部に対して、好ましくは0.1~50重量部、更に好ましくは0.5~40重量部、特に好ましくは1~25重量部の着色剤を含有するものとなる。

【0035】尚、得られるトナーの結着材用重合体としては、代表的には、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体等が挙げられ、又、そのガラス転移温度は、定着時の温度よりも低いものがよく、具体的には、40~80℃であるものが好ましく、55~70℃であるものが更に好ましい。

【0036】又、本発明の製造方法により得られた静電荷像現像用トナー粒子に、トナー用として一般に用いられているシリカ、アルミナ、チタニア等の無機質微粉末を外添剤として、トナー粒子100重量部に対して0.05~5重量部の量で添加し、例えばヘンシェルミキサ等の混合機により均一に混合し、トナー粒子の表面にこれらの無機質微粉末を被覆させることもでき、その際の無機質微粉末としては、例えばシランカップリング剤又はシリコンオイル等で表面処理されたものが好ましく、比表面積が5~500m²/gであるものが更に好ましい。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0038】実施例1

スチレン10g、n-ブチルアクリレート2.2g、四臭化炭素0.12g、及び油性染料ソルベントブルー(チバスペシャルティケミカルズ社製「ORASOL BLUE G」)0.82gを、室温で攪拌混合して青色均一溶液となし、該溶液を、イオン交換水80gにラウリル硫酸ナトリウム0.46gと炭酸水素ナトリウム0.017gとを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に10分間攪拌して得た青色分散液を、超音波分散機(SMT社製「ULTRASON

IC HOMOGENIZER UH-600) にて 15 分間処理することにより、青色の、着色剤含有単量体微粒子エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの単量体微粒子の粒子径を光ドップラー式粒度分布計(日機装社製「MICROTRAC 粒度分布計」)で測定したところ、体積平均粒子径で約 200 nm であった。

【0039】得られた単量体微粒子エマルジョンを、攪拌器、冷却器、及び温度計を取り付けた内容積 100 ml の 4 つ口フラスコに移し、80℃に昇温した後、過硫酸カリウム 0.0261 g を少量のイオン交換水に溶解させた水溶液を添加して重合を開始し、3 時間 30 分経過後に重合を終了させ、青色の、着色剤含有スチレン-ブチルアクリレート共重合体微粒子エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの共重合体微粒子の粒子径を光ドップラー式粒度分布計(日機装社製「MICROTRAC 粒度分布計」)で測定したところ、体積平均粒子径で約 200 nm であった。

【0040】得られた共重合体微粒子エマルジョンの共重合体微粒子 50 g 相当分を、200 ml ビーカーに入れ、イオン交換水 100 g を加えて攪拌した後、高速攪拌機(ヤマト科学社製「OMNI GLH」)にて約 3000 rpm で攪拌し、次いで、4 重量%塩化カルシウム水溶液 0.6 ml を添加し、更に 5 分間攪拌して微粒子を凝集(会合)させた後、乾燥させることによりシアントナーを製造した。得られたトナー粒子の粒子径を光ドップラー式粒度分布計(日機装社製「MICROTRAC 粒度分布計」)で測定したところ、体積平均粒子径で約 4 μm であった。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、重合体粒子が微小粒径であると共に、着色剤として高彩度の染料の使用が可能であり、且つ、重合体粒子中に着色剤を高濃度で含有させることにより十分な着色力を有し、画像の高精細化に十分に対応できる静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 坂本 宗寛
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA21 AB06 CA02
CA21 EA07 EA10